

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-273230

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月10日

G 11 B 7/24

B-8421-5D

B 41 M 5/26

V-7265-2H

G 11 B 11/10

A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 昭62-106256

⑰ 出 願 昭62(1987)5月1日

⑱ 発 明 者 酒 井 一 成 千葉県千葉市高洲2丁目1-3-410

⑲ 発 明 者 横 川 義 雄 千葉県佐倉市城内町76-2-105

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板1上に、所望の信号ビット又は案内溝を形成した紫外線硬化樹脂層2、金属系記録層3、紫外線硬化樹脂層4を順次積層してなる光記録媒体において、紫外線硬化樹脂層2のガラス転移温度が10℃以上70℃以下、紫外線硬化樹脂層4のガラス転移温度が100℃以上150℃以下であることを特徴とする光記録媒体。

2. 紫外線硬化樹脂層2の厚みが5μ以上100μ以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

3. 紫外線硬化樹脂層4の厚みが1μ以上15μ以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はディスクメモリー等として用いられる

光記録媒体に関し、更に詳しくは、信号ビットや案内溝を形成した紫外線硬化樹脂層と基板の密着性が優れ、耐熱試験を行なっても信号ビットや案内溝が変形することのない光記録媒体に関するものである。

〔従来技術の問題点〕

一般にデジタルオーディオディスク又はビデオディスク用の情報記録担体はディスク表面に光情報を多数の微細な信号ビットとして刻設したものである。

また、光情報の記録・再生、あるいは消去可能なディスクメモリー用の情報記録担体は、通常、光情報そのものをディスク表面にビットとして刻設されたものではないが、光学ヘッドを高精細にトラッキングさせるための信号ビット又は案内溝(プレグループ)が光ディスク表面に刻設されている。

これら精細な信号ビットや案内溝が刻設された光情報記録担体を量産する方法としては、従来、先ず信号ビット又は案内溝の設けられた転写用母

型を作成し、次に、これを金型として、プラスチックを射出成形又は圧縮成形する方法が用いられている。

しかしながら、射出成形法又は圧縮成形法では成形機が大型である上、転写精度が低いという欠点を有していた。

これらの点を改善するため信号ピットを放射線硬化性樹脂層に形成する転写方法がポリグラム株式会社やフィリップス株式会社で研究され、その内容は特開昭51-140601(ポリグラム)、特開昭53-116105(フィリップス)、特開昭54-130902(フィリップス)、特開昭54-138406(フィリップス)、特開昭55-4793(フィリップス)等に表示されている。

この方法は原盤またはスタンパー(電鍍法により原盤から転写されてきた金属成形型)などの転写用母型の表面に液状の放射線硬化性樹脂層を薄く設け、この樹脂層の上に無色透明なプラスチック基板を載せて、樹脂層を挟持した状態で放射線を照射して樹脂層を硬化させる。次に信号ピッ

樹脂層の上に金属系記録層を設けた後に耐熱試験を行なっても信号ピットや案内溝が変化せず、従って高い信号対雑音比が維持される光記録媒体を提供するものである。

#### 〔問題を解決する為の手段〕

本発明者らは、上記目的を達成すべく、種々検討の結果、信号ピットや案内溝を形成する紫外線硬化樹脂として特定のものを用い、金属系記録膜上に特定の第2の紫外線硬化樹脂層を設けることにより、信号ピットや案内溝が形成された第1の紫外線硬化樹脂層と基板との密着性が優れると共に、耐熱試験を行なっても信号ピットや案内溝が変形しないという事実を見出し本発明を完成した。

即ち、上記問題点を解決する為本発明に係る光記録媒体は、基板1上に、所望の信号ピットや案内溝を形成した紫外線硬化樹脂層2、金属系記録膜3、紫外線硬化樹脂層4を順次積層してなる光記録媒体において、紫外線硬化樹脂層2のガラス転移温度が10℃以上70℃以下、紫外線硬化樹脂層4のガラス転移温度が100℃以上150℃以下であることを特徴とする。

トが転写されている硬化樹脂層と、これと一体に接合したプラスチック基板を転写用母型から剥離して情報記録担体を製造していた(以下レプリカ取りという)。

ここに用いられる基板としては、ガラス、ポリメタルメタクリレート、エポキシなどが用いられる。しかしながら、これらの基板材料と紫外線硬化樹脂層との密着性は一般に悪い。この密着性を改善する為には、紫外線硬化樹脂としてガラス転移温度の低いものを用いると、密着性は改善されるが、蒸着またはスパッタリング等の手段で紫外線硬化樹脂層の上に金属系記録層(例えば光磁気記録層)を設けた後に耐熱試験を行なうと原因は不明であるが信号ピットや案内溝が変形し易い。変形が発生すると記録再生を行なう時の雑音成分が増大し、信号対雑音比を著しく低下させる。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、かかる点に鑑みてなされたもので、信号ピットや案内溝が形成された紫外線硬化樹脂層と基板との密着性に優れると共に、紫外線硬化

本発明に使用する紫外線硬化樹脂層2及び4に用いる樹脂としては、エポキシ樹脂のアクリル酸および/またはメタクリル酸エステル、ポリエステル樹脂のアクリル酸および/またはメタクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂のアクリル酸および/またはメタクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂のアクリル酸および/またはメタクリル酸エステル、分子末端にアクリル基および/またはメタクリル基を有するポリウレタン樹脂が含まれる。

これらの放射線の作用により硬化可能な末端にアクリル基および/またはメタクリル基を有する反応性オリゴマー及びポリマーは粘度が高い為必要に応じアクリル基および/またはメタクリル基を有する放射線に対する反応性モノマーで希釈して用いられる。反応性モノマーとしては、例えば、エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル

(メタ)アクリレート、フェニルセロソルブ(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -ビニルピロリドン、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンオキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能性モノマー、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジメタアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、2,2-ビス(4-メタアクリロイルオキシポリエチレンオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタアクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル)プロパン、等の2官能性モノマー、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート等の3官能性モノマー、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の4官能性モノマー等が挙げられる。かかる反応性オリゴマー及び反応性ポリマーと反応性モノマーを適切に組み合わせることにより紫外線硬化樹脂層のガラス転移温度を任意に調整することができる。

させるのは困難であり、15 $\mu$ 以上であれば耐熱試験によりクラックが発生し易い。本発明に使用する金属系記録膜としては、ピット形成型でないものが適する。例えば光磁気記録膜または相変化型記録膜などである。また、紫外線硬化樹脂層2および/または紫外線硬化樹脂層4と金属系記録膜との界面に記録膜を劣化から保護するための誘電体膜または光磁気効果を促進するための誘電体膜等を設けてもかまわない。

本発明に使用する基板には特に制限はなく、ガラス基板、ポリメチルメタクリレート基板、ポリカーボネート基板、エポキシ基板、エポキシビニルエステル基板などが使用できる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の光記録媒体につき実施例に沿って説明する。

#### 〔実施例1～7〕

表面に溝き状の案内溝を有した厚さ0.3mmのニッケルスタンパー上に表1に示した紫外線硬化樹脂層2用樹脂を滴下し、表1に示した各種の透

紫外線硬化樹脂層2のガラス転移温度は、10℃以上70℃以下に調整する必要がある。10℃以下であれば信号ピットや案内溝の形成が困難であり実用に供しない。又、70℃以上であれば、基板と紫外線硬化樹脂層2との密着性が悪い。

紫外線硬化樹脂層4のガラス転移温度は、100℃以上150℃以下に調整する必要がある。100℃以下であれば耐熱試験による信号ピットや案内溝の変形を防止できない。又、150℃以上であれば、紫外線硬化樹脂層4を形成する際、全面にクラックが発生する。

紫外線硬化樹脂層2の厚みには特に制限はないが、5 $\mu$ 以上100 $\mu$ 以下が好ましい。5 $\mu$ 以下であれば、信号ピットや案内溝を形成することが困難である。又、100 $\mu$ 以上であると紫外線硬化樹脂層4に耐熱試験によるクラックが発生し易い。

紫外線硬化樹脂層4の厚みには特に制限はないが、1 $\mu$ 以上15 $\mu$ 以下の範囲にあることが好ましい。1 $\mu$ 以下の厚みに紫外線硬化樹脂層を形成

明基板により上記紫外線硬化樹脂を押し広げる。紫外線硬化樹脂層2の厚みが表1の厚みに達した後、ニッケルスタンパーと透明基板を固定する。この状態で透明基板を通して80W/cm<sup>2</sup>高圧水銀ランプを15秒間照射した。次に紫外線硬化樹脂層2とニッケルスタンパーの界面より脱型し案内溝付き基板を得た。この時、紫外線硬化樹脂層2の1部を削り取りガラス転移温度の測定をDSC法により行なった。また、得られた光ディスク基板上に光磁気記録層及び相変化記録層及びこれらの各保護層を以下の条件で成膜した。

#### Tb-Fe-Co系光磁気記録層成膜条件

膜厚	1000 $\text{\AA}$
成膜方法	高周波マグネトロンスパッタ法
チャンパー内真空度	$5 \times 10^{-7}$ Torr
導入Ar圧	$5 \times 10^{-3}$ Torr
高周波電力	250W
ターゲット組成	Tb <sub>27</sub> ·Fe <sub>68</sub> ·Co <sub>5</sub> (at%)

#### Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系保護層成膜条件

膜厚	1000 $\text{\AA}$
----	-------------------

成膜方法 高周波マグネトロンスパッタ法  
 チャンバー内真空度  $5 \times 10^{-7}$  Torr  
 導入 Ar/N<sub>2</sub> 圧  $1 \times 10^{-2}$  Torr  
 (10/10)  
 高周波電力 600 W  
 ターゲット組成 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

際、紫外線硬化樹脂層 4 の 1 部を削り取りガラス  
 転移温度の測定を DSC 法により行なった。得られ  
 た光記録媒体にカッターナイフにより基板にまで  
 到達する芯線目を入れセロテープ剥離テストによ  
 り接着性を評価した。また、85℃100時間、  
 100℃100時間の耐熱試験を実施し、シワ発  
 生の有無を調べた。

## Te-Ga-Sn 系相変化記録層

膜 厚 850 Å  
 成膜方法 蒸着法  
 チャンバー内真空度  $5 \times 10^{-6}$  Torr  
 膜 組 成 Te<sub>83</sub>·Ga<sub>12</sub>·Sn<sub>5</sub>(at%)

SiO<sub>2</sub> 系保護層成膜条件

膜 厚 1000 Å  
 成膜方法 蒸着法  
 チャンバー内真空度  $5 \times 10^{-6}$  Torr  
 膜 組 成 SiO<sub>2</sub>

成膜した記録層上にスピコート法により表 1 に  
 示した紫外線硬化樹脂層 4 用樹脂を塗布し、80W/cm<sup>2</sup>  
 高圧水銀ランプを 5 秒間照射し、上記紫外線硬化  
 樹脂を硬化させ紫外線硬化樹脂層 4 を得た。この

表 1

実施例	基板材料	記録層	紫外線硬化樹脂層 2			紫外線硬化樹脂層 4			信号ピットや案内溝の変形		接着性*5
			樹脂種	T <sub>g</sub>	厚み	樹脂種	T <sub>g</sub>	厚み	85℃100時間	100℃100時間	
1	エポキシ	光磁気	1*1	40℃	30 μ	3*3	110℃	7 μ	変形なし	変形なし	25
2	エポキシ	光磁気	2*2	60℃	30 μ	3	110℃	7 μ	変形なし	変形なし	24
3	エポキシ	光磁気	1	40℃	30 μ	4*4	130℃	7 μ	変形なし	変形なし	25
4	エポキシ	光磁気	1	40℃	80 μ	3	110℃	7 μ	変形なし	変形なし	23
5	エポキシ	光磁気	1	40℃	30 μ	3	110℃	10 μ	変形なし	変形なし	25
6	エポキシ	相変化	1	40℃	30 μ	3	110℃	7 μ	変形なし	変形なし	25
7	ポリメタル メタクリレート	光磁気	1	40℃	30 μ	3	110℃	7 μ	変形なし	変形なし	25

\*1 重量平均分子量5,000の2官能性ウレタンアクリレート30部、ジプロピレングリコールジアクリレート10部、ヒドロキシエチルアクリレート30部、N-ビニルピロリドン30部

\*2 重量平均分子量3,000の2官能性ウレタンアクリレート30部、ジプロピレングリコールジアクリレート30部、ヒドロキシエチルアクリレート10部、N-ビニルピロリドン30部

\*3 ダイキュアクリヤEx-3 大日本インキ化学工業(株)製

4 ダイキュアクリヤ8D-17 大日本インキ化学工業(株)製

\*5 25個の蒸気目によるセロハンテープ剥離試験

25剥離なし

0全部剥離

剥離は全て基板1と紫外線硬化樹脂層2との界面で剥離した。

[比較例1~6]

表2に示した基板、紫外線硬化樹脂、記録層により実施例1~7と同様の工程により光記録媒体とし、実施例1~7と同じ耐熱試験及び接着性の評価を行なった。表2に比較例1~6の評価結果を示す。

表 2

比較例	基板材料	記録層	紫外線硬化樹脂層2			紫外線硬化樹脂層4			信号ビットや案内溝の変形		接着性 <sup>*5</sup>
			樹脂種	Tg	厚み	樹脂種	Tg	厚み	85℃100時間	100℃100時間	
1	エポキシ	光磁気	1 <sup>*1</sup>	40℃	30μ	なし			鼓発生		25
2	エポキシ	相変化	1	40℃	30μ	なし			鼓発生		25
3	エポキシ	光磁気	5 <sup>*4</sup>	80℃	30μ	なし			鼓発生		0
4	エポキシ	光磁気	1	40℃	30μ	5	80℃	7μ	鼓発生		25
5	エポキシ	光磁気	1	40℃	150μ	3	110℃	7μ	変形なし	クラック発生	20
6	エポキシ	光磁気	1	40℃	30μ	3	110℃	20μ	変形なし	クラック発生	25

\*6 重量平均分子量 2,000 の 2 官能性ウレタンアクリレート 30 部、ネオペンテルグリコール 30 部、ジプロピレングリコールジアクリレート 30 部、N-ビニルピロリドン 10 部

実施例 1～7 は、紫外線硬化樹脂層 2 と基板との接着性は良好であり 85℃100 時間の耐熱性試験を行なっても信号ピットや案内溝の変形は起こらない。又、100℃100 時間の耐熱試験において紫外線硬化樹脂層及び記録層にクラックは発生しない。

比較例 1、2 は、基板との接着性に優れるものの紫外線硬化樹脂層 4 を設けていない為、85℃100 時間の耐熱試験により全面に剥がれが発生した。

比較例 3 は、紫外線硬化樹脂層 2 のガラス転移温度が 70℃以上である為基板との接着が劣悪であり、使用に耐えない。

比較例 4 は紫外線硬化樹脂層 4 のガラス転移温度が 100℃以下である為 85℃100 時間の耐熱試験により全面に剥がれが発生した。

比較例 5 及び比較例 6 は紫外線硬化樹脂層 2 及

信号対雑音比が維持される光記録媒体を提供するものであり、その産業上の利用価値は極めて大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の一実施例を示す光記録媒体の断面を示し、

△中、1 は基板、2 及び 4 は紫外線硬化樹脂層、3 は金属系記録層を夫々示す。

び 4 のガラス転移温度については本発明の要件を満たしているか、層の厚みが大のものであり、85℃100 時間の耐熱試験においては変形はみられないものの、100℃100 時間の耐熱試験においてはクラックが発生する。

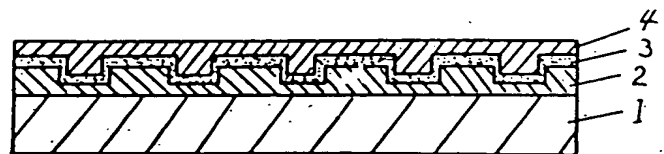
実施例 2 により得られた光記録媒体の特性を評価した所 1800 rpm のディスク回転数、1 MHz の信号を 6 mW のレーザー光量で書き込み、1 mW の再生光量信号を発生し、バンド巾 30 kHz の条件でスペクトラムアナライザーにより CN 比を測定し 55 dB の値を得た。

85℃100 時間の耐熱試験後も CN 比の劣化は見られなかったが 100℃100 時間の耐熱試験においては、わずかの CN 比劣化が見られたが実用上は問題がない。

#### 〔発明の効果〕

以上の説明から明らかな通り、本発明は、信号ピットや案内溝が形成された紫外線硬化樹脂層と基板との密着性に優れると共に、耐熱試験を行なっても信号ピットや案内溝が変形せず従って高い

第 1 図



- 1 基板
- 2 紫外線硬化樹脂層
- 3 金属系記録層
- 4 紫外線硬化樹脂層

代理人 弁理士 高橋 勝利

手 続 補 正 書 (自発)

昭和62年8月21日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

特願昭62-106256号

2. 発明の名称

光記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03)272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

1) 明細 第4頁上から9行目、「…為には、」  
の記載を「…為に、」に訂正する。

2) 明細 第7頁上から6行目、7行目、8行  
目、9行目、11行目、13行目の各記載  
「…メタ…」を「…(メタ)…」に訂正する。

